Umwandlungsprodukte der Diphenylessigsäure und β, β-Diphenylpropionsäure.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät

der

Vereinigten Friedrichs-Universität Halle-Wittenberg

vorgelegt

von

Edgar Rack
aus Hornburg (Kr. Halberstadt).

ACAD.
LUGD BAT.
BIBL

Halle a. d. S.
Buchdruckerei des Waisenhauses.
1912.

Referent: Herr Professor Dr. Vorländer.

Meinen lieben Eltern.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

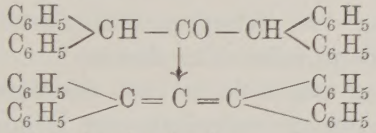
https://archive.org/details/IA41544701_0086

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
A. Einleitung und theoretischer Teil	7—16
B. Experimenteller Teil	17—47
I. Versuche zur Darstellung von aromatischen Ketonen mit der Gruppe = CH CO CH = ...	17—37
a) Einwirkung von Phosphorpentoxyd auf Diphenylessigsäure .	17
b) Kondensation von Diphenylessigester mit Natrium . . .	17—27
c) Darstellung von Tetraphenylhexandion	27—30
d) Darstellung von Benzaldiphenylaceton aus Diphenylaceton .	30—33
e) Versuche zur direkten Darstellung von Diphenylaceton . .	33—35
f) Kondensation mono- und diphenylsubstituierter Karbonsäureester mit Phenylmagnesiumbromid	35—37
II. Versuche zur Darstellung von Tetraphenylbutatrien	37—40
a) aus Tetraphenylbutandiol	37—39
b) aus Dikarbonsäureestern der Butanreihe	39—40
III. Anhang	40—47
Kondensation aromatischer Kohlenwasserstoffe mit aromatischen Aldehyden bei Gegenwart von wasserfreiem Aluminiumchlorid.	

A. Einleitung und theoretischer Teil.

Bei dem Versuch, durch Trockendestillation von diphenylessigsaurem Barium das bisher unbekannte symmetrische Tetraphenylaceton darzustellen, erhielten Vorländer und Siebert[1] statt dessen das Tetraphenylallen, einen Kohlenwasserstoff, der aus dem erwarteten Keton durch Wasserabspaltung entstanden zu denken ist:



Da jedoch das aliphaltische Analogon des Tetraphenylacetons, das Tetramethylaceton, sehr beständig ist, wenn es auch seine Ketonfunktionen nahezu eingebüßt hat, so war eine Wasserabspaltung in der beschriebenen Weise keinesfalls vorauszusehen.

Dieser Umstand veranlaßte daher Vorländer, nach ähnlich konstituierten Ketonen zu suchen, um festzustellen, ob auch in anderen Fällen die Gruppe

$$=CH-CO-CH=$$

unbeständig ist und zu Wasserabspaltung neigt.

In vorliegender Arbeit habe ich auf Anregung von Herrn Prof. Vorländer Versuche zur Aufklärung dieser Erscheinung unternommen. Meine Aufgabe erstreckte sich mithin auf die Darstellung:

I. von Ketonen mit der Gruppe

$$=CH-CO-CH=,$$

und zwar:

1. speziell von Tetraphenylaceton oder Tetraphenyldiäthylketon,
2. von andern Ketonen dieser Konstitution,

II. des nächst höheren Homologen des Tetraphenylallens.

In einem Anhang folgen noch Versuche über die Kondensation aromatischer Aldehyde mit aromatischen Kohlenwasserstoffen oder Phenoläthern bei Gegenwart von wasserfreiem Aluminiumchlorid.

---

1) B. 39 I, 1024.

I.

Um zu einem Tetraphenyldimethylketon zu gelangen, ging ich vom Diphenylessigester aus, den ich analog der Acetessigesterdarstellung zu einem Tetraphenylacetessigester zu kondensieren beabsichtigte, aus dem durch Ketonspaltung nach folgendem Schema das Tetraphenylaceton entstehen mußte:

1. $$2\,\frac{C_6H_5}{C_6H_5}\!>\!CH\,CO_2\,C_2H_5 + C_2H_5\,O\,Na \rightarrow$$

$$\frac{C_6H_5}{C_6H_5}\!>\!CH-CO-\overset{\displaystyle C_6H_5}{\overset{|}{C}}-CO_2\,C_2H_5 \rightarrow$$
$$\quad\quad\quad

Das letztere wird neben Diphenylessigsäure auch bei Anwendung von Eisessig-Salpetersäure als Oxydationsmittel erhalten.

Reduktionsmittel dagegen greifen den Körper nur schwierig an. Zink und Eisessig, Natrium und Äthyl- wie Amylalkohol, sogar Jodwasserstoffsäure sind bei ihrer Siedetemperatur wirkungslos. Erst im Bombenrohr bei 200° erfolgt durch Jodwasserstoffsäure die Spaltung zu einem bei 50° schmelzenden, äußerst flüchtigen Körper von angenehm thymianähnlichem Geruch.

Die Hauptaufgabe der Konstitutionsermittlung dieses eigenartigen Produktes bestand in der Ermittlung der Bindungsweise des offenbar sehr fest gebundenen Sauerstoffs. Zu diesem Zweck wurde auf alle möglichen sauerstoffhaltigen Gruppen geprüft mit folgendem Ergebnis:

1. Carboxyl- wie Laktongruppe sind wegen der Beständigkeit des Körpers gegen kochende Sodalösung und alkoholisches Ätzkali nicht vorhanden.

2. Carbonylsauerstoff ist infolge der Wirkungslosigkeit von Phenylhydrazin, Hydroxylamin und Semicarbazid nicht nachzuweisen.

3. Ebenso versagen die Reagentien auf Hydroxylgruppen, wie Essigsäureanhydrid, Acetylchlorid und Benzoylchlorid.

4. Da Jodwasserstoffsäure bei ihrem Siedepunkt 127° noch nicht einwirkt, so ist die Anwesenheit von Alkoxylgruppen ausgeschlossen.

5. Dagegen findet eine Einwirkung statt durch Eisessig-Bromwasserstoff wie durch Jodwasserstoffsäure und roten Phosphor bei 200° im Bombenrohr. Beides weist auf ätherartigen oder zyklischen Sauerstoff hin.

Indes läßt sich auf Grund dieser Versuche noch keine Formel aufstellen. Da die analytischen Daten sich dem erwarteten Tetraphenylaceton näherten, das in jüngster Zeit von Staudinger[1] aus Diphenylketen als ein bei 135° schmelzender, in farblosen Nadeln kristallisierender Körper erhalten wurde, konnte zuerst an die Entstehung dieses Ketons gedacht werden. Die Reduktion hätte in diesem Falle Tetraphenylpropan (Schmelzpunkt 137°) ergeben müssen statt eines bei 50° schmelzenden Produktes. Vielleicht kommt dem Körper die Formel

$$C_{28}H_{24}O \text{ oder } C_{29}H_{24}O$$

zu, womit auch der Bromgehalt eines Bromides

$$C_{28}H_{23}OBr \text{ oder } C_{29}H_{23}OBr$$

übereinstimmen würde. Indes haben weitere Versuche dies noch sicherer zu begründen.

---

1) B. 44, 531.

Auf jeden Fall aber ergibt sich der von Weinstein[1] übersehene Sauerstoffgehalt des Körpers außer aus den oben angeführten Versuchen noch mit untrüglicher Sicherheit:

1. aus der Kohlenstoffbestimmung auf nassem Wege,
2. aus dem Sauerstoffgehalt seines Bromides,
3. aus der Reaktionsfähigkeit mit Organomagnesiumverbindungen.

Die bei 77° schmelzende, gut kristallisierende Bromverbindung gibt bei dem Versuch, das eingeführte Brom durch alkoholisches Kali oder Pyridin, Chinolin, Anilin und Diäthylanilin abzuspalten, entweder schlecht kristallisierende, hochmolekulare Produkte oder verharzt vollständig.

Ebenso bietet die Nitroverbindung keine Handhabe zur weiteren Konstitutionsaufklärung, beweist vielmehr nur noch einmal das Vorkommen von Diphenylmethylgruppen im Molekül, da sie mit alkoholischen Alkalien blaurote Färbungen liefert, die von Richter[2] bei tetranitrosubstituierten Diphenylmethanen und Triphenylmethanen beobachtet worden sind.

Während die Konstitution des „Ätherkörpers“ noch in mancher Beziehung unbestimmt ist, gelang es, die Zusammensetzung des aus β,β-Diphenylpropionsäureester und Natrium erhaltenen Produktes als die eines 1,1,6,6-Tetraphenylhexan-3,4-dions

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!CH-CH_2-CO-CO-CH_2-CH\!<\!\!\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}$$

einwandfrei festzustellen.

Bei diesem Ester nämlich erfolgt bei der Kondensation mit Natrium in absolut ätherischer Lösung eine Acyloinbildung, wie sie zuerst von Bouveault[3] in der aliphatischen Reihe bei einer großen Zahl von Estern beobachtet worden ist, eine Reaktion, die nach folgender Gleichung vor sich geht:

1. $$2\,RCO_2C_2H_5 + 4\,Na \rightarrow$$
$$[R-C(ONa)=C(ONa)-R] + 2\,C_2H_5ONa \rightarrow$$
2. $$R-CO-CH(OH)-R.$$

Daneben entsteht gleichzeitig auch das entsprechende α-Diketon

$$R-CO-CO-R$$

als Nebenprodukt. Indes war beim Diphenylpropionsäureester die Bildung des Ketonalkohols gegenüber dem Diketon sehr zurückgedrängt.

---

1) l. c.
2) B. 21, 2470—2474.
3) C. 1905 II, 213; C. 1906 II, 1113.

Das bei 188 bis 189° schmelzende, in schönen, schwefelgelben Säulen kristallisierende Diketon erweist sich in der Tat durch Elementaranalyse, Osazonbildung und Oxydation, auch durch seine Färbung als ein solches mit Nachbarstellung der Carbonylgruppen; denn die Oxydation mit Chromsäure liefert ausschließlich Diphenylpropionsäure, wodurch eine andere Stellung der Ketogruppen ausgeschlossen ist, da sonst noch Diphenylessigsäure hätte entstehen müssen.

Die Reduktion mit Jodwasserstoffsäure führt zu mehreren, wohlcharakterisierten Körpern, die je nach der Dauer der Einwirkung nacheinander entstehen und von denen der erste mit dem als Nebenprodukt schon erwähnten Ketonalkohol übereinstimmt.

Aus diesen Versuchen geht hervor, daß aromatische Säureester mit zwei Phenylresten am gleichen Kohlenstoffatom unfähig sind, mit Natrium β-Ketokarbonsäureester zu bilden. Im Gegensatz hierzu liefert der monosubstituierte Phenylessigester den von Volhard[1] zuerst dargestellten Diphenylacetessigester in glatter Reaktion.

2.

Als sicherer Weg zur Darstellung eines Ketons mit der Gruppe

$$= CH - CO - CH =$$

bot sich die Kuppelung des asymmetrischen Diphenylacetons mit Benzaldehyd zu Benzaldiphenylaceton:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!CH - CO - CH_3 + C_6H_5CHO \rightarrow$$

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!CH - CO - CH = CH - C_6H_5.$$

Das so erhaltene, schwach gelblich gefärbte Benzalprodukt (Schmelzpunkt 87 bis 89°) erweist sich als äußerst beständig, da bei ihm keine Wasserabspaltung eintritt, es sich vielmehr unzersetzt im Vakuum destillieren läßt. Demnach tritt es mit diesen Eigenschaften an die Seite von Tetramethylaceton und Phoron, die beide bei der Destillation unzersetzt übergehen. Hieraus geht die Beständigkeit der Gruppe

$$= CH - CO - CH =$$

klar hervor.

Außer der Benzalverbindung wird ebenso glatt die entsprechende Anisalverbindung erhalten; die in beiden vorkommende ungesättigte Bindung läßt sich durch das Auftreten einer Gelb- beziehungsweise

1) A. 296, 1—33.

Orangefärbung mit konzentrierter Schwefelsäure leicht feststellen. Ebenso dient die Addition von Brom wie auch von Phenylmagnesiumbromid als charakteristischer Beweis der vorhandenen Doppelbindung.

Da das für diese Kondensationen verwendete asymmetrische Diphenylaceton aus Diphenylpropylenglycol unter Wasserabspaltung und Umlagerung entsteht, wie Stoermer[1] gezeigt hat, wurde versucht, dieses Keton auf direktem Wege nach einer der üblichen Ketonsynthesen darzustellen. Zu diesem Zweck wurde eine große Zahl von Versuchen durchgeführt, die indes sämtlich ohne das gewünschte Resultat verliefen:

1. Trockendestillation von diphenylessigsaurem Barium mit Bariumacetat.

2. Einwirkung von Magnesiumjodmethyl auf Diphenylacetylchlorid bzw. Diphenylacetamid.

3. Kondensation von Brombenzol und asymmetrischem Dichloraceton mit Natrium.

4. Kondensation von Benzol und asymmetrischem Dichloraceton bei Gegenwart von wasserfreiem Aluminiumchlorid.

5. Kondensation von Diphenylacetylchlorid und Acetessigester mittels Natrium oder Natriumalkoholat; Ketonspaltung des erwarteten Diphenylacetylacetessigesters.

Bei allen Versuchen wirkte trotz mannigfacher Abänderung der Versuchsbedingungen die Diphenylmethylgruppe als Hindernis; noch deutlicher wird diese Beobachtung durch die folgenden Kondensationsversuche bestätigt, aus denen der große Unterschied zwischen Essigsäure und Phenylessigsäure gegenüber der Diphenylessigsäure hinsichtlich ihrer Umsetzungsfähigkeit hervorgeht.

Hierhin gehören die Kondensationen von:

1. Diphenylessigester und Aceton bzw. Acetophenon unter Einwirkung von Natrium oder Natriumalkoholat.

2. Diphenylessigester und Phenylmagnesiumbromid.

3. Diphenylpropionsäureester und Phenylmagnesiumbromid.

4. Diphenylacetylchlorid und Quecksilbercyanid oder Silbercyanid.

Das Ergebnis aller Versuche war gleichfalls negativ: bei keiner Probe ließ sich eine Umsetzung der verwendeten Komponenten feststellen, woraus mit Sicherheit der hindernde Einfluß des Diphenylmethanrestes hervorgeht.

---

1) B. 39, 2302.

II.

Tetraphenylallen und Tetraphenyläthylen addieren trotz der bestimmt vorhandenen ungesättigten Bindungen kein Brom. Diesen Kohlenwasserstoffen schließt sich das Tetraphenylbutadien als Vertreter der Butanreihe an, eine Beobachtung, die sein Entdecker Valeur[1] bereits anführt.

Es war daher von Interesse, das nächst höhere Homologe des Tetraphenylallens, das Tetraphenylbutatrien von der Zusammensetzung

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!C-C=C-C\!<\!\!\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}$$

darzustellen, um zu untersuchen, in welcher Weise Diphenylmethylgruppen in Gemeinschaft mit drei ungesättigten Bindungen den Charakter des Triolefins bestimmen würden und ob die Reaktionsträgheit bei Gegenwart von zwei mittelständigen „nackten" Kohlenstoffatomen noch eine Steigerung gegenüber den erwähnten Mono- und Diolefinen erfahren würde.

Die zur Darstellung dieses Körpers entnommenen Versuche wurden auf Grund folgender Überlegungen angestellt:

1. Tetraphenylbutadien sollte durch Bromierung einer —CH— Gruppe in Monobromtetraphenylbutadien übergeführt und daraus Bromwasserstoff abgespalten werden:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!C-CH\ -CH=C\!<\!\!\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\rightarrow$$

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!C=CBr-CH=C\!<\!\!\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\rightarrow$$

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!C=C=C=C\!<\!\!\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}.$$

Indes erfolgte die Bromierung trotz aller Vorsicht stets gleichzeitig in beiden CH-Gruppen, wodurch ein Dibromtetraphenylbutadien entsteht.

2. Tetraphenylbutandiol sollte in gleicher Weise in Tetraphenylmonobrombutandiol verwandelt und durch Abspaltung von Wasser und Bromwasserstoff in das gesuchte Triolefin übergeführt werden.

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!C(OH)-CH_2\ -CH_2-C(OH)\!<\!\!\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\rightarrow$$

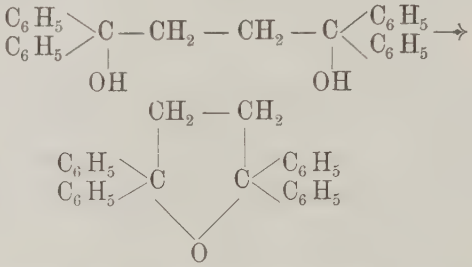
$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!C(OH)-CHBr-CH_2-C(OH)\!<\!\!\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\rightarrow$$

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!C=C=C=C\!<\!\!\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}.$$

1) C. 1903 I, 967.

Auch dieser Versuch lieferte unter gleichzeitiger Wasserabspaltung Dibromtetraphenylbutadien:

Wurde dagegen versucht, beide Hydroxylgruppen von Anfang an durch Brom mittels Phosphorpentabromid zu ersetzen, so trat lediglich Abspaltung eines Moleküls Wasser unter Bildung von Tetraphenyltetrahydrofuran ein:



Somit erwiesen sich Tetraphenylbutadien wie auch Tetraphenylbutandiol als ungeeignet zur Darstellung von Tetraphenylbutatrien.

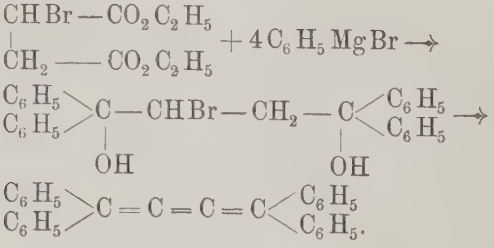
Es wurde daher der Versuch gemacht, von Dikarbonsäureestern der Butanreihe auszugehen, bei denen bereits die mittelständigen Kohlenstoffatome eine ungesättigte Bindung aufzuweisen haben oder eine solche sich leicht herbeiführen läßt. Zu diesem Zweck wurden folgende Ester als Ausgangsmaterialien benutzt:

1. Fumarsäureester,
2. Monobrombernsteinsäureester,
3. Äpfelester,
4. Oxalessigester.

Bei Anwendung von Fumarsäureester war eine Addition von Phenylmagnesiumbromid an die ungesättigte Bindung zu erwarten, bevor die Einwirkung auf die Carboxäthylgruppen erfolgte.

Die Versuche ergaben, daß eine oder beide Carboxäthylgruppen unangegriffen bleiben, da sich das entstandene Reaktionsprodukt durch alkoholisches Alkali verseifen ließ.

Dagegen bot die Verwendung von Monobrombernsteinsäureester eine größere Aussicht auf Gelingen, wobei die Reaktion folgenden Verlauf nehmen sollte:



Analog war die Kondensation von Äpfelester und Phenylmagnesiumbromid gedacht. Doch führten auch diese beiden Versuche nicht zu der gewünschten Substitution, da wieder eine der Carboxäthylgruppen unangegriffen blieb, wie aus der Verseifung und Abscheidung von Säuren hervorgeht.

Als letzter kam noch Oxalessigester zur Verwendung. Dieser lieferte im Gegensatz zu den oben beschriebenen drei Versuchen, die nur ölige Produkte ergaben, einen gut kristallisierenden, bei 249 bis 251° schmelzenden Körper, der aber infolge der geringen Ausbeute nicht näher untersucht wurde.

Anhang.

In diesem Teile werden Versuche beschrieben, die angestellt wurden, um aromatische Aldehyde mit aromatischen Kohlenwasserstoffen oder Phenoläthern bei Gegenwart von wasserfreiem Aluminiumchlorid zu kondensieren.

Bekanntlich gelingt diese Vereinigung bei Anwendung aliphatischer Aldehyde und konzentrierter Schwefelsäure als wasserentziehendem Mittel, wie die Versuche von Baeyer[1] ergeben, während bei Anwendung aromatischer Aldehyde nur in wenigen, ganz bestimmten Fällen, Triphenylmethanderivate erhalten wurden. Namentlich setzt das Benzol der Vereinigung einen Widerstand entgegen, der bei substituierten Benzolen oder Phenoläthern nicht auftritt.[2]

Wird dagegen statt der Schwefelsäure wasserfreies Zinkchlorid in Anwendung gebracht, so erfolgt die Kondensation glatt und ohne Schwierigkeiten, eine Methode, die von Doebner[3] entdeckt und auf eine große Zahl von Homologen angewandt wurde. So erhielt er aus Benzol und Benzaldehyd das Triphenylmethan.

Ähnlich dem Zinkchlorid wirkt wasserfreies Aluminiumchlorid, wie Vorländer[4] bei der Kondensation von Benzol und Benzoylcyanid zu Triphenylacetonitril feststellte.

Auf Veranlassung von Herrn Prof. Vorländer übertrug ich diese Methode von den Ketonitrilen auf die aromatischen Aldehyde.

Hierbei machte ich die Beobachtung, daß nur die Phenoläther sich restlos mit Aldehyden zu Triphenylmethanderivaten kuppeln lassen, während bei Verwendung von Benzol und seinen Homologen diese Reaktion

1) B. 5, 1094, B. 7, 1190.
2) Siehe Kliegl, B. 38, 84.
3) A. 242, 329.
4) B. 44, 2466.

gegenüber der Bildung von Kohlenwasserstoffen der Anthracenreihe in den Hintergrund tritt.

Im einzelnen ist zu erwähnen, daß Anisol und Benzaldehyd Di-p-anisylphenylmethan liefern, dagegen Benzol und Benzaldehyd sehr viel Anthracen neben etwas Triphenylmethan und wenig Diphenyl. Dagegen entsteht aus Toluol und Benzaldehyd das Benzo-Dimethylanthracen (Schmelzpunkt 225°), das nach den Untersuchungen von Lavaux[1] ein eutektisches Gemenge von 1,6- und 2,7-Benzodimethylanthracen bildet, während Seer[2] die 2,7-Komponente des Gemischs für 2,6-Dimethylanthracen erklärt.

Werden an Stelle von Benzaldehyd substituierte Aldehyde wie Anisaldehyd oder p-Oxybenzaldehyd verwendet, so hat der Substituent bei Kondensation mit Benzol und Homologen keinen Einfluß auf das Endprodukt, das stets nur Anthracen und Homologe enthält.

Wird anstatt der Mischung von Benzol und Benzaldehyd nur Benzol oder nur Benzaldehyd mit Aluminiumchlorid behandelt, so bleibt die oben beschriebene Kondensation vollständig aus, mithin sind beide Komponenten zur Reaktion unbedingt nötig. Ebenso bleibt Triphenylmethan, das allein oder zusammen mit Benzaldehyd mit Aluminiumchlorid zusammengebracht wird, völlig unverändert, ein Zeichen dafür, daß die Bildung von Triphenylmethan aus Benzol und Benzaldehyd unabhängig von der Anthracenbildung verläuft, Triphenylmethan also nicht als Zwischenprodukt der Anthracenkondensation anzusehen ist.

Im Anschluß an diese Versuche erfolgten noch einige weitere Kondensationen mittels Aluminiumchlorid und zwar von Benzol mit:

1. Oxalester,
2. Mandelsäurenitril,
3. Diphenylacetonitril,
4. Benzylcyanid.

Bei Anwendung von Oxalester wurde außer Anthracen etwas Benzoin und geringe Mengen eines Öles erhalten, das vielleicht als Benzoylameisensäureester anzusprechen ist. Indes hängt die Bildung von Benzoin und dem Öle von der Beschaffenheit des verwendeten Aluminiumchlorids ab.

Mandelsäurenitril liefert ausschließlich Anthracen, während Diphenylacetonitril und Benzylcyanid nicht angegriffen werden oder harzige Produkte ergeben.

---

4) C. 1910 II, 1386.
5) M. 1911, 155.

B. Experimenteller Teil.

I. Versuche zur Darstellung von aromatischen Ketonen mit der Gruppe CH—CO—CH.

a) Einwirkung von Phosphorpentoxyd auf Diphenylessigsäure.

5 g lufttrockner Diphenylessigsäure (Schmelzpunkt 145 bis 146°) werden im Ölbad bei 160 bis 170° allmählich mit 4 g Phosphorpentoxyd unter Umschwenken der Schmelze versetzt; hierbei tritt Gasentwicklung und Geruch nach Diphenylmethan auf. Nach dem Eintragen der Hauptmenge des Phosphorsäureanhydrids erstarrt die Schmelze. Sie wird nach dem Erkalten zur Zerlegung des überschüssigen Anhydrids mit Wasser versetzt, wobei sich geringe Mengen Phosphorwasserstoff bilden, und mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Abdunsten des Äthers bleibt ein braunes Harz zurück, aus dem sich durch Vakuumdestillation eine kleine Menge Dyphenylmethan erhalten ließ, während die Hauptmenge sich bei höherer Temperatur zersetzt.

Bei einem zweiten Versuch wurden Diphenylessigsäure und Phosphorpentoxyd zwecks gründlicher Mischung in einer Stöpselflasche geschüttelt. Beim Erwärmen auf 150 bis 155° schmilzt die Masse für einen Augenblick, um sofort zu erhärten. Man zersetzt wie oben und destilliert das rückständige braune Öl im Vakuum. Der zuerst bei 150 bis 160° Innen- und 200° Außentemperatur übergehende Anteil erstarrt in Kältemischung und erweist sich durch Schmelzpunkt und Geruch als Diphenylmethan. Bei Steigerung der Innentemperatur auf 220 bis 240° geht ein zweiter Anteil über, der in der Vorlage sofort kristallinisch erstarrt. Dieser besteht aus Diphenylessigsäure, Schmelzpunkt nach dem Umkristallisieren aus Aceton 143 bis 145°.

b) Kondensation von Diphenylessigester mit Natrium.

1. In ätherischer Lösung.

Der für die folgenden Versuche benötigte Diphenylessigester wurde dargestellt durch zweitägiges Kochen von 10 Gewichtsteilen lufttrockner Diphenylessigsäure mit 60 Volumteilen absolutem Alkohol und 10 Volum-

teilen konzentrierter Schwefelsäure, Abdestillieren des überschüssigen Alkohols unter vermindertem Druck bei Wassertemperatur und Einrühren des Rückstandes in Eiswasser unter Zusatz von Natriumkarbonat. Der Ester scheidet sich zuerst ölig, dann durch Reiben kristallinisch ab und wird nach dem Absaugen mit kaltem Wasser bis zum Verschwinden der Alkalität gewaschen. Er kann nach dem Zerreiben und Trocknen an der Luft ohne weitere Reinigung verwendet werden.

Die Lösung von 3 g Diphenylessigester in 50 bis 60 ccm absolutem Äther wird nach Zusatz von 2 g Natriumdraht bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen. Im Laufe von drei bis vier Tagen bildet sich unter teilweiser Lösung des Natriums ein gelblichweißer Bodensatz. Zur Zersetzung des Reaktionsgemisches wird eine Mischung gleicher Teile Eisessig und Alkohol bis zur völligen Lösung aller festen Teile zugesetzt. Nach dem Abkühlen und Verdunsten des Äthers bleibt ein teils öliger, teils kristallinischer Rückstand, der abgesaugt und mit heißem Wasser ausgewaschen wird. Es gelingt so, außer überschüssigem Ester alles gebildete Diphenylmethan und Natriumacetat zu entfernen. Auf dem Filter bleibt ein in feinen Nadeln kristallisierender, farbloser Körper zurück, der nach dem Trocknen auf Ton aus viel heißem Eisessig umkristallisiert wird; die erhaltenen Kristalle werden nach dem Filtrieren mit wenig Eisessig, verdünnter Essigsäure und Wasser gegewaschen. Schmelzpunkt 132 bis 134°.

Aus der Mutterlauge läßt sich durch Aufkochen und Abdunsten noch ein zweiter Anteil von geringerer Reinheit gewinnen.

Aus vier Versuchen mit je 3 g Ester werden so erhalten:

0,60 g, 0,55 g, 0,65 g, 0,52 g

Rohprodukt, entsprechend einer Ausbeute von 18 bis 19 % des angewendeten Esters; nach dem Umkristallisieren wurden aus 2,32 g Rohprodukt gewonnen:

1,92 g erstes Produkt,
0,28 g zweites Produkt,

was einer Ausbeute von 15,3 % reinen Produktes gleichkommt.

2. Schmelze.

Man schmilzt 5 g Diphenylessigester im siedenden Wasserbad und trägt allmählich 3,5 g Natriumdraht unter Umschütteln ein. Das Metall löst sich nach kurzer Zeit unter starker Erwärmung und Gasentwicklung, während sich die Schmelze braun färbt. Man erhält den Kolbeninhalt noch drei bis vier Stunden im Fluß und zersetzt nach dem Erkalten mit Eisessig-Alkohol (1 : 1). Aus dem öligen Rückstand scheiden

sich beim Erkalten feine, nadelförmige Kristalle aus, die abgesaugt und mit heißem Wasser ausgewaschen werden. Nach dem Umkristallisieren aus Eisessig hat der Körper den gleichen Schmelzpunkt 132 bis 134° wie das aus ätherischer Lösung erhaltene Produkt. Die Ausbeute beträgt 0,75 g oder 14 % Rohprodukt. Nach dem Umkristallisieren lieferten 2,6 g Rohprodukt:

1,9 g erstes Produkt und
0,5 g zweites Produkt,

entsprechend 10,5 % Ausbeute an reinem Produkt.

Die geringere Ausbeute des zweiten Verfahrens gegenüber dem ersten hat ihren Grund in der höheren Reaktionstemperatur, wodurch die Bildung von Diphenylmethan begünstigt wird. Indes hat die Schmelzmethode den Vorzug der kürzeren Reaktionsdauer.

Das so erhaltene Kondensationsprodukt hat bereits Weinstein[1] durch Zusammenschmelzen von Diphenylessigester mit Natrium bei 120° dargestellt, wenn auch in viel geringerer Ausbeute (5 %). Ein Vergleich meines Produktes mit einem von Weinstein hinterlassenen Präparat ergab durch Misch- und Schmelzprobe die völlige Gleichheit beider. Auch stimmen die übrigen Angaben Weinsteins außer in den Analysen mit dem Ergebnis meiner Untersuchungen überein. Indes habe ich die Darstellungsmethoden durch Kondensation in ätherischer Lösung und in Schmelze bei niederer Temperatur sowie durch unterschiedlose Verwendung des Methyl- wie Äthylesters der Diphenylessigsäure abgeändert mit dem Erfolge einer doppelten und dreifachen Ausbeute gegen früher.

Die Bedingungen, unter denen das Kondensationsprodukt sich bildet, sind trotz aller Bemühungen, die ich darauf verwandt habe, fragwürdig geblieben; denn ich habe gelegentlich größere Mengen von Diphenylessigsäure aus Benzilsäure dargestellt, in den Ester verwandelt und mit Natrium zusammengebracht, ohne die geringste Menge des Produktes erhalten zu können.

Eigenschaften des Kondensationsproduktes aus Diphenylessigester.

Der „Ätherkörper“, wie dieses Produkt im folgenden genannt werden soll, ist in den meisten organischen Lösungsmitteln gut löslich mit Ausnahme des Eisessigs, der ihn nur bei Siedetemperatur in größeren Mengen aufnimmt und aus dem er sich in langen, nadelförmigen Säulen abscheidet. Die Kristalle zeigen bei gut ausgebildeten Exemplaren oft eine Abschrägung der Endflächen; mitunter haben sie sphärische Anordnung, namentlich bei Verwendung von Thionylchlorid als Lösungsmittel.

1) Diss. Halle 1907, S. 16 bis 18.

In Sodalösung wie auch in verdünnten und konzentrierten Säuren ist der Ätherkörper unlöslich, gibt mit konzentrierter Schwefelsäure keine Färbung und addiert auch kein Brom, so daß eine ungesättigte Bindung nicht vorhanden zu sein scheint. Nach längerem Erhitzen über den Schmelzpunkt bleibt er bei Abkühlung flüssig, wird jedoch beim Anreiben mit Alkohol oder Aceton sofort wieder kristallinisch.

Analysen.

1. 0,1946 g Substanz geben 0,6375 g CO_2 und 0,1123 g H_2O, entsprechend 89,37 % C und 6,41 % H.
2. 0,2295 g Substanz geben 0,7514 g CO_2 und 0,1375 g H_2O, entsprechend 89,25 % C und 6,66 % H.
3. 0,2421 g Substanz geben 0,7917 g CO_2 und 0,1449 g H_2O, entsprechend 89,19 % C und 6,65 % H.
4. 0,2424 g Substanz geben 0,7929 g CO_2 und 0,1460 g H_2O, entsprechend 89,23 % C und 6,69 % H.
5. 0,2243 g Substanz geben 0,7360 g CO_2 und 0,1342 g H_2O, entsprechend 89,41 % C und 6,64 % H.
6. Kohlenstoffbestimmung auf nassem Wege: 0,2563 g Substanz geben 0,8400 g CO_2, entsprechend 89,39 % C.

Mittelwert der Analysen:

C = 89,3 %
H = 6,6 %

Berechnet für Tetraphenylaceton = $C_{27}H_{22}O$:

C = 89,5 %
H = 6,1 %

Berechnet für $C_{28}H_{24}O$:

C = 89,4 %
H = 6,4 %

Molekulargewichtsbestimmung.

1. 0,2630 g Substanz bewirken in 15 ccm reinstem Benzol ($d = 0{,}88$) eine Siedepunktserhöhung von 0,141°.

M = 356.

2. 0,4068 g Substanz bewirken in 15 ccm Benzol eine Siedepunktserhöhung von 0,222°.

M = 369.

Berechnet für $C_{28}H_{24}O$:

M = 376.

Berechnet für $C_{27}H_{22}O$:

M = 362.

Die Verbindung $C_{21}H_{24}O$ könnte aus einem Acylon der Diphenylessigsäure durch Reduktion und Wasserabspaltung entstanden sein, wogegen die Bildung von $C_{27}H_{22}O$, den symmetrischen Tetraphenylaceton, durch Ketonspaltung des intermediär gebildeten Tetraphenylacetessigesters erfolgt wäre.

Oxydation des Ätherkörpers.

a) Mit Chromsäure.

Zu der Lösung von 1 g Substanz in einem Gemisch von 100 ccm Eisessig und 10 ccm Wasser gibt man in kleinen Portionen 4 g Chromsäure und läßt die Mischung vier bis fünf Tage bei Zimmertemperatur stehen. Rascher verläuft die Oxydation bei einer Temperatur von 90 bis 100°, wo sie nach 8 bis 10 Stunden beendet ist. Die braune Lösung wird nach Zusatz von viel Wasser dreimal ausgeäthert, der ätherische Auszug mit Wasser und Sodalösung gewaschen und abgedunstet. Der Rückstand, ein schwach gelbliches Öl, wird beim Impfen mit Benzophenon sofort kristallinisch. Zur weiteren Identifizierung wurde das Oxim dargestellt: Schmelzpunkt 139 bis 140°.

Bei der Oxydation in der Wärme enthält der sodaalkalische Ablauf stets Spuren von Benzoësäure, während der bei Zimmertemperatur vorgenommene Versuch keine Spur einer Säure ergibt.

Dieses Ergebnis stimmt mit dem Weinsteins überein, nur daß dieser trotz Arbeitens bei Siedetemperatur des Eisessigs keine Benzoësäure gefunden hat.

b) Mit Permanganat.

Man versetzt die Lösung von 2 g des Ätherkörpers in 150 ccm gereinigtem Aceton mit 5 g Kaliumpermanganat. Da bei Zimmertemperatur keine Oxydation stattfindet, wie ein diesbezüglicher Versuch ergab, wird die Mischung zwölf Stunden lang unter Rückfluß gekocht, wobei sich ein Bodensatz von Mangansuperoxydhydrat bildet. Der Kolbeninhalt wurde sodann in eine Abdampfschale gespült und nach Verdunsten des Acetons mit Sodalösung und Äther behandelt. Nach Filtration und Trennung des alkalischen Teils von der Ätherschicht wird die Sodalösung mit Salzsäure übersättigt und ausgeäthert. Beim Abdunsten ergibt sich eine geringe Menge einer bei 59 bis 61° schmelzenden, leicht flüchtigen Säure. Dagegen enthält die ursprüngliche ätherische Lösung einen bei 118 bis 120° schmelzenden neutralen Körper, der sich nach längerem Stehen aus dem zuerst erhaltenen Öle abscheidet. Er wird zur Reinigung aus Alkohol umkristallisiert. Zu einer Analyse reichte die geringe Menge nicht aus.

c) Mit Salpetersäure.

Die Lösung von 0,6 g Substanz in 100 ccm Eisessig wird nach Zusatz von 8 ccm Salpetersäure ($d = 1{,}4$) fünf Stunden lang über kleiner Flamme zum schwachen Sieden erhitzt, wobei sich Stickoxyde entwickeln. Nach Zusatz von viel Wasser wird ausgeäthert, der ätherische Auszug mit Wasser und Sodalösung gewaschen und abgedunstet. Das so erhaltene gelbliche Öl erstarrt nach einigen Tagen im Vakuumexsikkator zu Kristallen, die nach dem Umkristallisieren aus Alkohol ein bei 118 bis 120° schmelzendes Produkt bilden, das stickstofffrei und mit dem Neutralprodukt der Permanganatoxydation identisch ist. Dagegen wird aus dem alkalischen Ablauf nach dem Zusatz von Salzsäure Diphenylessigsäure gewonnen.

Als Ergebnis dieser Oxydationsversuche ist zu verzeichnen, daß bei Anwendung milder Oxydationsmittel sich wohlcharakterisierte Zwischenprodukte der Spaltung des Ätherkörpers gewinnen lassen, während bei Verwendung von Chromsäure der Molekülkomplex bis zu den Diphenylmethanresten verbrannt wird.

Verhalten des Ätherkörpers gegen Reduktionsmittel.

1. Zink und Eisessig.

Man kocht 0,3 g des Ätherkörpers zusammen mit 3 g Zinkstaub vier Stunden lang in 60 ccm Eisessig. Beim Erkalten kristallisiert die Substanz unverändert aus.

2. Natrium und Äthylalkohol.

Die Lösung von 0,3 g Substanz in 50 ccm Alkohol wurde zu 6 g Natriumdraht, der sich unter Äther befand, zugetropft, nach Lösung des Metalls noch eine Stunde lang gekocht und in verdünnte Essigsäure gegossen. Nach dem Ausäthern erweist sich der Rückstand der ätherischen Lösung als unverändertes Ausgangsprodukt.

3. Natrium und Amylalkohol.

Der dem vorigen analog angestellte Versuch ergab ebenfalls keine Veränderung des ursprünglichen Ätherkörpers.

4. Jodwasserstoffsäure und roter Phosphor.

α) Angewandt:

0,3 g Substanz
0,6 g roter Phosphor
60 ccm Jodwasserstoffsäure ($d = 1{,}72$).

Dieses Gemisch bewirkte auch nach 72stündigem Kochen keine Reduktion der Substanz.

β) Durch Zusatz von 120 ccm Eisessig, in dem sich der Ätherkörper löst, wird die gleiche Mischung 60 Stunden lang gekocht. Auch hier ist das Ergebnis negativ.

γ) 0,5 g Ätherkörper
1 g roter Phosphor
20 ccm Jodwasserstoffsäure

erhitzt man im Bombenrohr sechs Stunden lang auf 160 bis 165°. Nach dem Erkalten wird das Rohr geöffnet, wobei sich starker Gasdruck bemerkbar macht, und der Inhalt mit Soda neutralisiert. Die Substanz wird unverändert wiedergewonnen.

δ) Dieselbe Mengen wie unter γ) werden im Rohr fünf Stunden lang auf 200 bis 210° erhitzt. Beim Öffnen in der Stichflamme des Gebläses traten heftige Knallgasexplosionen auf, wodurch sechs Rohre mit Inhalt zertrümmert wurden. Auch beim Abbrechen der Kapillare mittels Zange trat öfters Zertrümmerung ein. Der Rohrinhalt wurde mit Sodalösung neutralisiert und ausgeäthert; das so gewonnene gelbliche Öl erstarrte beim Anreiben mit wenig Äther teilweise zu Kristallen, denen ein angenehmer, thymianähnlicher Geruch anhaftete. Da das Reduktionsprodukt außerordentlich flüchtig ist und Kristallisationen aus Alkohol nur mit großem Substanzverlust möglich waren, so wurde das Rohprodukt aus einem Fraktionskölbchen mit wenig Wasser destilliert. In Kühler und Vorlage erstarrt es zu farblosen prismatischen Säulen. Schmelzpunkt 49 bis 51°. Auch nach der Dampfdestillation bleibt der eigenartige Geruch des Körpers bestehen. Von seinen sonstigen Eigenschaften ist noch die Unlöslichkeit in Säuren und Alkalien hervorzuheben.

Versuche zur Feststellung des Sauerstoffgehaltes des Ätherkörpers.

Da die von mir ausgeführten Elementaranalysen stets einen Sauerstoffgehalt des Kondensationsproduktes ergaben im Gegensatz zu Weinsteins Bestimmungen, die auf einen Kohlenwasserstoff hinweisen, so war es meine Aufgabe, von den analytischen Daten den Kohlenstoffgehalt des Ätherkörpers auf anderem Wege unzweideutig festzustellen, da bei den Verbrennungen ein konstanter Fehler hätte vorkommen können. Ich führte daher die Oxydation des Kohlenstoffs mittels Chromsäure in schwefelsaurer Lösung aus und bediente mich zu diesem Zwecke des Corleis-Apparates[1], wie er zur Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes im Eisen verwendet wird. Die Zugabe der abgewogenen Substanzmenge erfolgt am besten in Pastillenform. Nach einer Prüfung des Apparates mit Triphenylmethan erfolgte die Analyse des Äther-

1) Treadwell, Lehrb. d. anal. Chemie, Bd. II, 300.

körpers, welche einen Kohlenstoffgehalt von 89,4% in Übereinstimmung mit den Elementaranalysen auf trockenem Wege ergab.

Eine zweite Bestätigung des Sauerstoffvorkommens im Ätherkörper liefert die Analyse des im folgenden beschriebenen Bromproduktes. Wäre die Ausgangssubstanz wirklich ein Kohlenwasserstoff, so müßte die Summe der Prozentzahlen von Kohlenstoff, Wasserstoff und Brom zur Hundert aufgehen. Jedoch bleibt auch beim Bromkörper immer ein Rest, der nur als Sauerstoff anzusprechen ist.

Auch qualitativ gelingt der Nachweis des Sauerstoffs durch die Einwirkung von Äthyl- wie Phenylmagnesiumbromid auf den Ätherkörper, durch die es in mit Wasserdampf flüchtige, ölige Produkte übergeführt wird, die sich durch charakteristischen Geruch auszeichnen. Diese Kondensation mit Organomagnesiumverbindungen ist für einen Kohlenwasserstoff unmöglich. Es ist somit das Vorkommen von Sauerstoff im Molekül sicher festgestellt; in welcher Bindungsart er vorhanden ist, dies zu ermitteln sollten die folgenden Versuche dienen.

1. Prüfung auf Carboxyl- und Laktongruppe.

Da der Ätherkörper gegen kochende Sodalösung wie gegen alkoholisches Ätzkali und Natriumalkoholat beständig ist, kommen diese beiden Gruppen nicht in Betracht.

2. Carbonylsauerstoff.

Die üblichen Reagentien, wie Phenylhydrazin, Hydroxylamin und Semikarbazid wirken nicht ein. Da dies jedoch auf sterische Hinderung zurückgeführt werden könnte, ist das Vorkommen einer CO-Gruppe im Ätherkörper nicht unbedingt von der Hand zu weisen.

3. Hydroxylsauerstoff.

Zur Prüfung auf eine Hydroxylgruppe wurde die Substanz mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat, Acetylchlorid, Benzoylchlorid und Kalilauge oder Pyridin behandelt, ohne daß eine Veränderung eintrat.

4. Alkoxylgruppe.

Da siedende Jodwasserstoffsäure auch bei langer Einwirkungsdauer zu keiner Spaltung führt, so ist die Anwesenheit dieser Gruppe ausgeschlossen.

5. Brückensauerstoff.

Die Verwendung von Eisessig-Chlorwasserstoff, Eisessig und konzentrierter Salzsäure (1 : 1), Eisessig und konzentrierter Schwefelsäure (1 : 1) bleibt erfolglos. Dagegen tritt eine Spaltung ein bei Anwendung von Eisessig-Bromwasserstoff und Erhitzen im Bombenrohr

auf 190 bis 200°. Der Ätherkörper verwandelt sich in ein braungefärbtes Öl, das jedoch keine Neigung zum Kristallisieren zeigte. Bei niedriger Temperatur bleibt die Spaltung unvollständig.

Als Ergebnis dieser Versuche ist zu nennen, daß die Bindungsart des Sauerstoffs im Ätherkörper bisher noch nicht eindeutig bestimmt werden konnte.

Bromierung des Ätherkörpers.

Eine Lösung von 0,6 g des Ätherkörpers in 75 ccm Chloroform wird noch Zusatz von 25 ccm einer 10prozentigen Chloroformlösung zwei Stunden lang der Einwirkung der Mittagssonne ausgesetzt. Unter starker Bromwasserstoffentwicklung erfolgt die Substitution von Brom. Das nach dem Abdampfen des Chloroforms zurückbleibende gelbliche Öl erstarrt nach drei bis vier Stunden im Exsikkator zu Kristallen. Das so erhaltene Produkt wird auf Ton getrocknet und aus Aceton unter Wasserzusatz umkristallisiert. Nach zweimaligem Umkristallisieren bleibt der Schmelzpunkt konstant bei 77 bis 79°. Der Bromgehalt wird durch eine starke Grünfärbung der Kupferoxydperle in der Flamme bewiesen.

Besser als aus Aceton gelingt die Kristallisation des Bromides aus Alkohol, ohne daß dieser verändernd einwirkte. Das Rohprodukt wird kalt mit einem Gemisch von zwei Teilen Alkohol und einem Teil Wasser geschüttelt, rasch filtriert und aus viel heißem Alkohol umkristallisiert, aus dem es sich in regelmäßigen Säulen abscheidet. Aus 3,5 g des Ätherkörpers wurden so 2,4 g reines Bromprodukt oder 70% erhalten.

Analysen.

1. 0,3284 g Substanz geben 0,8928 g CO_2 und 0,1570 g H_2O, entsprechend 74,16% C und 5,31% H.
2. 0,3210 g Substanz geben 0,8734 g CO_2 und 0,1514 g H_2O, entsprechend 74,21% C und 5,24% H.
3. 0,2355 g Substanz geben bei Reduktion von Bromsilber: 0,0517 g Silber oder 16,65% Br.
4. 0,3783 g Substanz verbrauchen mit 0,5038 g $AgNO_3$ 18,31 ccm Rhodanlösung ($f = 0{,}1182$), entsprechend 16,92% Br.
5. 0,3753 g Substanz verbrauchen mit 0,4120 g $AgNO_3$ 13,82 ccm Rhodanlösung, entsprechend 16,84% Br.

Berechnet für $C_{29}H_{23}OBr$:

C = 74,5%
H = 4,9%
Br = 17,1%

Berechnet für $C_{28}H_{23}OBr$:

C = 73,8 %
H = 5,1 %
Br = 17,6 %

Berechnet für $C_{27}H_{21}OBr$:

C = 73,5 %
H = 4,8 %
Br = 18,1 %

Gefunden:

C = 74,19 %
H = 5,28 %
Br = 16,80 %

Eigenschaften des Bromkörpers.

In den meisten organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme des Äthylalkohols ist er leicht löslich. Verdünnte Säuren und Alkalien greifen ihn nicht an, ebensowenig kalte, konzentrierte Schwefelsäure. Dagegen entwickelt er beim Erwärmen mit dieser Bromwasserstoff. Über seinen Schmelzpunkt erhitzt, zersetzt er sich sofort unter Abspaltung von Bromwasserstoff.

Versuche zur Abspaltung von Bromwasserstoff.

a) Mit alkoholischem Kali.

Man versetzt die warme Lösung von 0,2 g Bromid in 40 ccm Alkohol mit einer solchen von 0,6 g Kaliumhydroxyd in 30 ccm Alkohol. Die Mischung färbt sich gelbrot, gleichzeitig fällt ein weißer Niederschlag aus, der filtriert, mit verdünnter Essigsäure und Wasser gewaschen und auf Ton getrocknet wird. Das so gewonnene Produkt ist bromfrei, dagegen läßt sich in dem Filtrat mit Silbernitrat das abgespaltene Halogen nachweisen. Zum Umkristallisieren verwendet man Aceton, aus dem der Körper in kleinen Säulen sich abscheidet. Die Kristalle färben sich an der Luft rötlich. Säuren und Alkalien lassen keine Einwirkung erkennen.

b) Mit Pyridin.

Da die Pyridinlösung des Bromkörpers auch bei Wasserbadtemperatur nicht verändert wird, so werden 0,2 g Substanz in 100 ccm Pyridin zum Sieden erhitzt. Nach dem Eingießen in verdünnte Schwefelsäure bleibt ein braunes Harz zurück. Nimmt man statt Pyridin Diäthylanilin, so ist das Ergebnis das gleiche.

Nitrierung des Ätherkörpers.

Man suspendiert 0,3 g des Ätherkörpers in 10 ccm kalter, konzentrierter Schwefelsäure und läßt unter Eiskühlung ein Gemisch von 10 ccm konzentrierter Salpetersäure ($d = 1{,}51$) und 5 ccm konzentrierter Schwefelsäure zutropfen Die rote Lösung bleibt noch eine Stunde in Eis stehen und wird dann zur Abscheidung des Nitrokörpers in viel Wasser eingegossen. Dieser wird abgesaugt, auf Ton getrocknet und aus Aceton umkristallisiert.

Beim Erhitzen auf 170 bis 180° zersetzt er sich, ohne zu schmelzen. Mit Alkalien liefert seine Acetonlösung eine schöne, blaurote Färbung, die auf die Gegenwart von Tetranitrodiphenylmethylgruppen zurückzuführen ist.

---

c) Darstellung von 1,1,6,6-Tetraphenylhexan-3,4-dion.

Der für die Darstellung von Tetraphenylhexandion verwendete Diphenylpropionsäureester wird aus β, β-Diphenylpropionsäure, absolutem Alkohol und konzentrierter Schwefelsäure in der üblichen Weise gewonnen. Zwecks Reinigung wird das Rohprodukt im Vakuum bei 170 bis 175° Innen- und 210 bis 220° Außentemperatur destilliert. Der so gewonnene Ester bildet ein wasserhelles, dickflüssiges Öl.

1. Kondensation von Diphenylpropionsäureester und Natrium.

Gleiche Gewichtsteile Ester und Natriumdraht werden im Wasserbad erwärmt. Der angewendete Ester wird zum Teil verseift, dagegen ist die Bildung eines β-Ketokarbonsäureesters nicht zu beobachten.

2. Kondensation von Diphenylpropionsäureester und Natrium in ätherischer Lösung.

Die Lösung von 3 g Ester in 60 ccm absolutem Äther wird nach Zusatz von 1,5 g Natriumdraht bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen, wobei sie sich nach kurzer Zeit gelbrot färbt, während ein gelber Bodensatz sich bildet. Nach drei Tagen ist die Reaktion beendet; schneller erfolgt die Umsetzung beim Kochen der ätherischen Lösung, nämlich in sechs bis acht Stunden. Das überschüssige Natrium wird durch Zusatz von Eisessig gelöst, die ätherische Lösung mit Soda und Wasser gewaschen und der Äther verdunstet. Der mit Kristallen durchsetzte ölige Rückstand wird zur Entfernung des überschüssigen Esters zwei- bis dreimal mit kaltem Weingeist verrieben und auf Ton abgepreßt. Man erhält so ein gelbes Kristallpulver, das aus siedendem Eisessig umkristallisiert wird. Schwefelgelbe Nadeln, Schmelzpunkt

188 bis 189°. Aus 3 g Ester ergibt sich eine Ausbeute von 2 g oder 66 % des gelben Produktes.

Der zum Reinigen des Rohproduktes verwendete Alkohol hinterläßt beim Verdunsten außer etwas Diphenylpropionsäureester noch einen farblosen Körper, der aus Eisessig umkristallisiert bei 141 bis 143° schmilzt. Ausbeute 0,2 g.

Das bei 188 bis 189° schmelzende Hauptprodukt ist nur in wenigen Lösungsmitteln gut löslich, so in warmem Aceton, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Amylacetat, schwerer löst es sich in Benzol, Toluol und Eisessig, sehr wenig in Alkohol und Äther. Konzentrierte Schwefelsäure greift es in der Kälte nicht an, in der Wärme löst sie es mit grüner Farbe auf; verdünnte Säuren und Alkalien sind wirkungslos.

Analysen.

1. 0,2465 g Substanz geben 0,7780 g CO_2 und 0,1400 g H_2O, entsprechend 86,08 % C und 6,29 % H.
2. 0.1801 g Substanz geben 0,5683 g CO_2 und 0,1027 g H_2O, entsprechend 86,06 % C und 6,33 % H.

Berechnet für $C_{30}H_{26}O_2$:

C = 86,12 %
H = 6,22 %

Gefunden:

C = 86,07 %
H = 6,31 %

Molekulargewichtsbestimmung.

0,3384 g Substanz geben in 19,40 g Benzol eine Siedepunktserhöhung von 0,110°.

M = 411.

Berechnet für $C_{30}H_{26}O_2$:

M = 418.

Osazon des Tetraphenylhexandions.

Zu der Lösung von 0,6 g Substanz in 50 ccm heißem Eisessig fügt man etwas Wasser und einen Überschuß von Phenylhydrazin hinzu und kocht das ganze auf. Beim Abkühlen scheiden sich braungelbe Nadeln des Osazons aus, das abgesaugt, mit wenig Eisessig und verdünnter Essigsäure gewaschen und nach dem Trocknen aus Aceton umkristallisiert wird. Dunkelgelbe Nadeln, die sich am Lichte braun färben. Schmelzpunkt 206 bis 210°.

Analysen.

1. 0,1903 g Substanz geben 0,5872 g CO_2 und 0,1095 g H_2O, entsprechend 84,13 % C und 6,40 % H.
2. 0,2147 g Substanz geben 0,6629 g CO_2 und 0,1251 g H_2O, entsprechend 84,19 % C und 6,47 % H.
3. 0,2254 g Substanz geben 19,71 ccm Stickstoff bei $t = 16^0$ und $b = 750$ mm, entsprechend N = 9,71 %.

Berechnet für $C_{42}H_{40}N_4$:

C = 84,28 %
H = 6,35 %
N = 9,37 %.

Gefunden:

C = 84,16 %
H = 6,44 %
N = 9,71 %.

Oxydation des Tetraphenylhexandions.

Man trägt 4 g Chromsäure in die Lösung von 1,2 g Diketon in 120 ccm Eisessig allmählich ein und erwärmt das Oxydationsgemisch vier bis fünf Stunden im siedenden Wasserbade. Nach dem Verdünnen mit viel Wasser schüttelt man mit Äther aus, wäscht die ätherische Lösung mit Wasser und Soda und dunstet ab. Es hinterbleibt kein Rückstand; dagegen fällt aus der Sodalösung beim Versetzen mit konzentrierter Salzsäure eine in Wasser unlösliche Säure aus, die aus Aceton umkristallisiert bei 148 bis 149° schmilzt und in heißem Wasser unlöslich ist. Mithin entsteht bei der Oxydation des Tetraphenylhexandions nur Diphenylpropionsäure; infolgedessen stehen die Karbonylgruppen des Diketons in Nachbarstellung, da im andern Falle durch Oxydation wenigstens zwei Säuren hätten entstehen müssen.

Reduktion des Tetraphenylhexandions mittels Jodwasserstoffsäure.

1. Ein Gemisch von:

0,5 g Diketon
100 ccm Jodwasserstoffsäure ($d = 1,72$)
1,5 g rotem Phosphor

wird 72 Stunden lang zum Sieden erhitzt, kalt filtriert, der Rückstand ausgewaschen und dreimal mit heißem Aceton ausgekocht. Aus dem Aceton gewinnt man einen farblosen, bei 212 bis 214° schmelzenden Körper.

2. Bei einem zweiten Versuch wird nur 20 Stunden lang gekocht. Das so erhaltene farblose Produkt schmilzt bei 126 bis 128°.

3. Wird nur sechs Stunden lang erhitzt, so schmilzt das erhaltene Reduktionsprodukt bei 141 bis 142°; durch eine Misch- und Schmelzpunktsprobe erweist es sich als übereinstimmend mit dem bei der Esterkondensation entstehenden Nebenprodukt, dem Tetraphenylhexanolon.

---

d) Darstellung von asymmetrischem Diphenylaceton.

Nach der Vorschrift von Stoermer[1] erhält man das asymmetrische Diphenylaceton durch Umlagerung des aus Milchsäureester und Phenylmagnesiumbromid gewonnenen Diphenylpropylenglycols mittels sehr verdünnter Salzsäure im Bombenrohr bei 180°.

Da so nur geringe Mengen des Ketons darstellbar sind, benutzte ich mit Vorteil einen Autoklaven, der bei einer Beschickung mit 25 g Glycol, 350 ccm Wasser und 10 ccm konzentrierter Salzsäure vier Stunden lang auf 165 bis 170° erhitzt wurde. Schmelzpunkt des Ketons 61°.

Diphenylaceton und Benzaldehyd.

Diese Kondensation liefert bei Anwendung kleiner Mengen Keton fast nur ölige Produkte, so daß es sich empfiehlt, nur mit größeren Mengen zu arbeiten.

Ich versetzte die Lösung von 6,8 g Keton in 200 ccm Alkohol nach Zusatz von 3,4 g Benzaldehyd (1 Mol.) mit 21 ccm einer doppeltnormalen Kalilauge, wobei sich die Mischung gelb färbt. In einer Kältemischung kristallisiert nach fünf bis sechs Stunden das Kondensationsprodukt aus, das filtriert, mit 50 ccm Alkohol-Wasser (1 : 3) gewaschen und auf Ton getrocknet wird. Um die anhaftende Benzoësäure zu entfernen, kocht man die Benzalverbindung mit Sodalösung aus und wäscht mit Wasser bis zum Verschwinden der Alkalität. Aus viel heißem Alkohol umkristallisiert, stellt das Benzaldiphenylaceton ein schwach gelblich gefärbtes Produkt dar, das bei 100 bis 102° schmilzt und mit konzentrierter Schwefelsäure eine intensive Gelbfärbung liefert. Die Ausbeute aus 11 g Keton beträgt 10,8 g oder 69 % der Benzalverbindung.

Analysen.

1. 0,1925 g Substanz geben 0,6244 g CO_2 und 0,1051 g H_2O, entsprechend 88,46 % C und 6,07 % H.
2. 0,2013 g Substanz geben 0,6534 g CO_2 und 0,1105 g H_2O, entsprechend 88,51 % C und 6,10 % H.

1) B. 39, 2302.

Berechnet für $C_{22}H_{18}O$:

C = 88,59 %
H = 5,97 %

Gefunden:

C = 88,49 %
H = 6,09 %

Beständigkeit des Benzaldiphenylacetons.

Um die Beständigkeit des Benzaldiphenylacetons zu erweisen, unterwirft man 3 g der Verbindung der Vakuumdestillation. Bei 260 bis 270° Innen- und 300 bis 310° Außentemperatur geht ein gelbrotes Öl über, das beim Anreiben mit etwas Alkohol sofort kristallisiert. Schmelzpunkt nach dem Umkristallisieren 100 bis 102°. Mithin ist durch die Destillation keine Veränderung der Benzalverbindung erfolgt.

Darstellung von Benzaldiphenylacetondibromid.

Man tropft zu der Lösung von 0,9 g Benzaldiphenylaceton in 50 ccm Chloroform 12 ccm einer 5 prozentigen Bromchloroform zu, wobei die rote Bromfarbe fast völlig verschwindet. Nach dem Verdunsten des Chloroforms bleibt eine weiße Kristallmasse zurück, die aus Aceton unter Zusatz des halben Volums Wasser umkristallisiert wird. Das in farblosen Nadeln kristallisierende Bromid schmilzt bei 147 bis 150°, gibt mit konzentrierter Schwefelsäure keine Färbung und erteilt an der Kupferoxydperle der Flamme eine intensive Grünfärbung. Ausbeute quantitativ.

Analysen.

1. 0,2275 g Substanz geben 0,4822 g CO_2 und 0,0842 g H_2O, ensprechend 57,79% C und 4,11% H.
2. 0,2023 g Substanz geben 0,4283 g CO_2 und 0,0741 g H_2O, entsprechend 57,72% C und 4,07% H.
3. 0,1942 g Substanz und 0,31595 g $AgNO_3$ verbrauchen 8,60 ccm Rhodanlösung ($f = 0{,}1180$), entsprechend 34,66% Br.
4. 0,2050 g Substanz und 0,31595 g $AgNO_3$ verbrauchen 8,18 ccm Rhodanlösung, entsprechend 34,78% Br.

Berechnet für $C_{22}H_{18}OBr_2$:

C = 57,64%
H = 3,93%
Br = 34,93%

Gefunden:

C = 57,76%
H = 4,09%
Br = 34,72%

Diphenylaceton und Anisaldehyd.

3 g Diphenylaceton, in 120 ccm Alkohol gelöst, 2 g Anisaldehyd und 9 ccm doppeltnormaler Kalilauge zusammengemischt und 6 bis 8 Stunden in Eis gestellt ergeben eine Abscheidung von Anisaldiphenylaceton. Es wird filtriert, wie oben beim Benzaldiphenylaceton beschrieben, gereinigt und aus heißem Alkohol umkristallisiert. Schwach gelb gefärbte, säulenförmige Kristalle, die bei 128 bis 131° schmelzen und mit konzentrierter Schwefelsäure eine orangegelbe Färbung liefern. Aus 3 g Keton ließen sich 3,6 g der Anisalverbindung oder 76% gewinnen.

Analysen.

1. 0,2523 g Substanz geben 0,7773 g CO_2 und 0,1410 g H_2O, entsprechend 84,02% C und 6,21% H.
2. 0,2216 g Substanz geben 0,6831 g CO_2 und 0,1233 g H_2O, entsprechend 84,07% C und 6,18% H.

Berechnet für $C_{23}H_{20}O_2$:

C = 84,15%
H = 6,10%

Gefunden:

C = 84,05%
H = 6,20%

Addition von Phenylmagnesiumbromid an Benzaldiphenylaceton.

3,9 g Benzaldiphenylaceton (1 Molekül) werden fein zerrieben in 40 ccm absolutem Äther suspendiert und mit einer Lösung von 0,4 g Magnesium in 2,1 g Brombenzol (1 Molekül) vermischt. Nach Verlauf einer halben Stunde wird das Reaktionsgemisch mit Eis und verdünnter Schwefelsäure zersetzt, im Scheidetrichter die ätherische Schicht mit Wasser und Sodalösung gewaschen und im Dampfstrom destilliert. Man nimmt das zurückbleibende Öl mit Chloroform auf und reibt es nach dem Verdunsten des Lösungsmittels mit etwas Alkohol oder Aceton an, wobei sich Kristalle abscheiden, die auf Ton getrocknet und aus heißem Alkohol umkristallisiert werden. Schmelzpunkt 89 bis 91°. Konzentrierte Schwefelsäure ruft keine Färbung hervor. Die Ausbeute aus 3,9 g Benzalverbindung beträgt 3,8 g oder 71% Tetraphenylbutanon.

Analysen.

1. 0,2182 g Substanz geben 0,7139 g CO_2 und 0,1271 g H_2O, entsprechend 89,22% C und 6,47% H.

2. 0,2334 g Substanz geben 0,7638 g CO_2 und 0,1365 g H_2O, entsprechend 89,26% C und 6,50% H.

Berechnet für $C_{28}H_{24}O$:

C = 89,36%
H = 6,38%

Gefunden:

C = 89,24%
H = 6,49%

c) Versuche zur Darstellung von asymmetrischem Diphenylaceton auf direktem Wege.

a) Trockendestillation der Bariumsalze.

Die Mischung von 10 g diphenylessigsaurem Barium und 8 g Bariumacetat wird aus einer Retorte im Eisenfeilbad unter vermindertem Druck (25 bis 30 mm) destilliert. Das so erhaltene rotbraune Öl erstarrt in Kältemischung kristallinisch. Durch wiederholte Vakuumdestillation gereinigt, geht das Destillat bei 180 bis 185° Innen- und 210° Außentemperatur als farbloses Öl über, das abgekühlt ein bei 26 bis 27° schmelzendes Produkt liefert. Geruch und Schmelzpunkt bestimmen es als Diphenylmethan. Bei höherer Temperatur geht noch eine geringe Menge eines Öles über, das verharzt.

b) Diphenylacetylchlorid und Methylmagnesiumjodid.

Das für diese und andere Kondensationen verwendete Diphenylacetylchlorid wird am besten nach dem Verfahren von H. Meyer[1] dargestellt.

Zu dierem Zweck werden 20 g trockner Diphenylessigsäure nebst 40 g Thionylchlorid eine Stunde lang bei Wasserbadtemperatur erwärmt. Nach beendeter Reaktion entfernt man das überschüssige Thionylchlorid durch Vakuumdestillation. Läßt man darauf die Temperatur steigen, so geht das Diphenylacetylchlorid bei 150 bis 155° Innen- und 190 bis 200° Außentemperatur als gelbes Öl über, das beim Erkalten und Reiben kristallinisch erstarrt. Schmelzpunkt 56 bis 57°.

Will man Vakuumdestillation vermeiden, so kann man das aus Thionylchloridlösung in großen Kristallen erhaltene Rohprodukt aus heißem Benzol oder Toluol umkristallisieren.

Zu 5 g dieses Chlorids, gelöst in 100 ccm Äther, läßt man die Lösung von 0,5 g Magnesium in 3,1 g Jodmethyl eintropfen. Nach

1) M. 22, 109, 415, 777.

zweistündigem Kochen wird das Reaktionsgemisch in der üblichen Weise zersetzt; hierbei gewinnt man das Diphenylacetylchlorid neben etwas Diphenylessigsäure fast ganz zurück. Ebenso bleibt die Reaktion bei Verwendung von Diphenylacetamid aus.

c) Asymmetrisches Dichloraceton, Brombenzol und Natrium.

15,0 g Brombenzol (2 Moleküle)
6,5 g Dichloraceton (1 Molekül)
5,0 g Natriumdraht (5 Moleküle)

läßt man in 100 ccm absolutem Äther sechs Stunden lang sieden. Zu der rotbraun gefärbten Lösung gibt man verdünnte Schwefelsäure und destilliert im Dampfstrom. Der Rückstand, ein rotes Harz, ergibt weder bei Vakuumdestillation noch durch Lösen ein kristallisierendes Produkt.

d) Asymmetrisches Dichloraceton, Benzol und Aluminiumchlorid.

Die Mischung von 13 g Dichloraceton, 16 g Benzol, 100 ccm Schwefelkohlenstoff und 20 g gepulvertem Aluminiumchlorid bleibt drei Tage lang bei Zimmertemperatur stehen; nach sechsstündigem Erhitzen im Wasserbade wird zersetzt und mit Dampf destilliert. Auch hier bleibt ein rotbrauner, harziger Rückstand, der sich bei Vakuumdestillation zersetzt.

e) Diphenylacetylchlorid und Natriumacetessigester.

Diese Kondensation wurde nach den Angaben von Claisen[1] durchgeführt unter Verwendung von 7,6 g Diphenylacetylchlorid (1 Molekül), 9 g Acetessigester (2 Moleküle) und 3,8 g Natrium (2 Moleküle) in 100 ccm Alkohol. Da bei Zimmertemperatur keine Reaktion eintrat, wurde die Lösung noch zwei Stunden im Wasserbad erhitzt. Bei der Zersetzung mittels verdünnter Essigsäure wurde außer etwas Diphenylessigsäure auch Diphenylessigester erhalten, der durch Einwirkung von Alkohol auf das verwendete Säurechlorid entstanden war.

f) Diphenylessigester und Acetophenon.

Auch dieser Versuch wurde nach der analogen Vorschrift Claisens[2] unter Verwendung von 4 g Diphenylessigester (2 Moleküle), 0,7 g trocknem Natriumäthylat (1 Molekül) und 1 g Acetophenon in 80 ccm absolutem Äther ausgeführt. Nach fünfstündigem Erwärmen im Wasserbade wird mit verdünnter Essigsäure zersetzt: außer der Hauptmasse des ange-

1) A. 291, 65.
2) B. 20, 2180.

wandten Diphenylessigesters und dem Acetophenon wird noch eine kleine Menge Diphenylessigsäure erhalten.

Dasselbe negative Resultat stellte sich bei Verwendung von Aceton an Stelle von Acetophenon und Ersatz des Natriumalkoholates durch metallisches Natrium ein.

Versuche zur Darstellung von Diphenylacetylcyanid.

a) Mittels Quecksilbercyanid.

Man erhitzt 2 g Diphenylacetylchlorid mit 4 g fein gepulvertem Quecksilbercyanid auf 120 bis 130° und extrahiert die Schmelze mit Äther. Beim Abdunsten hinterläßt dieser ein schwarzes Harz, das sich bei Vakuumdestillation vollständig zersetzt.

Derselbe Versuch wurde unter Anwendung von Benzol, Toluol und Xylol wiederholt. Nach dreistündigem Kochen wird mit Wasser gewaschen und das Lösungsmittel verdunstet. Dabei blieb das Diphenylacetylchlorid entweder unangegriffen, wie in Benzol, oder es war verharzt, wie in Toluol und besonders in Xylol.

b) Mittels Silbercyanid.

Bei Anwendung von trocknem Silbercyanid und absolutem Äther als Lösungsmittel trat keine Veränderung des angewandten Diphenylacetylchlorids ein.

f) Diphenylessigester und Phenylmagnesiumbromid.

Zu der Lösung von 1,8 g Magnesium in 12 g Brombenzol (2 Molekül) läßt man eine Ätherlösung von 4,6 g Diphenylessigester zutropfen, erhitzt eine Stunde auf dem Wasserbade und zersetzt in der üblichen Weise. Das nach der Dampfdestillation zurückbleibende Öl erstarrt beim Stehen im Exsikkator kristallinisch. Aus Aceton umkristallisiert, schmilzt das Produkt bei 57 bis 58°. Wie auch die Analyse ergibt, ist der Diphenylessigester nicht angegriffen worden.

Analysen.

1. 0,2083 g Substanz geben 0,6110 g CO_2 und 0,1253 g H_2O, entsprechend 79,98% C und 6,73% H.
2. 0,2246 g Substanz geben 0,6582 g CO_2 und 0,1377 g H_2O, entsprechend 79,90% C und 6,81% H.

Berechnet für $C_{16}H_{16}O_2$:

C = 80,01%
H = 6,67%

Gefunden:

C = 79,94%
H = 6,77%

Diphenylpropionsäureester und Phenylmagnesiumbromid.

Die Kondensation von 3 g Magnesium, 16 g Brombenzol und 12 g Diphenylpropionsäureester in der oben beschriebenen Weise führt zu einem nicht kristallisierenden Öle, das im Vakuum destilliert bei 170° Innen- und 200° Außentemperatur farblos übergeht und bei der Verseifung mit alkoholischem Kali Diphenylpropionsäure liefert. Mithin wird auch Diphenylpropionsäureester durch Phenylmagnesiumbromid kaum verändert.

Phenylessigester und Phenylmagnesiumbromid.

Aus 5 g Magnesium, 16 g Brombenzol und 16 g Phenylessigester erhält man bei Kondensation unter Anwendung niedriger Temperatur ein gelbes Öl, das beim Verreiben mit etwas Methylalkohol kristallisiert. Nach dem Umkristallisieren aus Methylalkohol bildet das Produkt farblose Nadeln. Schmelzpunkt 81 bis 83°. Ausbeute 6,4 g oder 42%.

Analysen.

1. 0,1948 g Substanz geben 0,6248 g CO_2 und 0,1171 g H_2O, entsprechend 87,46% C und 6,68% H.
2. 0,1898 g Substanz geben 0,6090 g CO_2 und 0,1130 g H_2O, entsprechend 87,50% C und 6,61% H.

Berechnet für:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!C(OH)-CH_2C_6H_5 = C_{20}H_{18}O:$$

C = 87,59%
H = 6,57%

Gefunden:

C = 87,48%
H = 6,65%

Hydrozimtsäureester und Phenylmagnesiumbromid.

Der zu dieser Kondensation verwendete Ester wurde aus Hydrozimtsäure, absolutem Alkohol und konzentrierter Schwefelsäure erhalten. Aus dem Rohöl gewinnt man ihn rein durch Destillation unter gewöhnlichem Druck bei 247 bis 249° als farbloses Öl.

6 g von diesem Ester werden mit 3,5 g Magnesium und 21 g Brombenzol unter Eiskühlung kondensiert. Das nach Aufarbeitung erhaltene Öl erstarrt nach kurzer Zeit beim Abkühlen und Reiben mit Glasstab. Aus Alkohol umkristallisiert, bildet das so erhaltene Produkt farblose Säulen. Schmelzpunkt 87 bis 89°. Die Analysen stimmen auf das erwartete 1,3,3-Triphenylpropan-3-ol.

Analysen.

1. 0,2111 g Substanz geben 0,6753 g CO_2 und 0,1329 g H_2O. entsprechend 87,26% und 7,00% H.
2. 0,2268 g Substanz geben 0,7267 g CO_2 und 0,1439 g H_2O. entsprechend 87,34% und 7,05% H.

Berechnet für:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!C(OH) - CH_2 - CH_2C_6H_5 = C_{21}H_{20}O:$$

C = 87,49%
H = 6,95%

Gefunden:

C = 87,30%
H = 7,03%

II. Versuche zur Darstellung von Tetraphenylbutatrien.

a) Aus Tetraphenylbutandiol.

1. Bromierung von Tetraphenylbutadien.

Das für diese Versuche benutzte Tetraphenylbutadien läßt sich durch Wasserabspaltung aus dem von Dilthey[1] erhaltenen Tetraphenylbutandiol folgendermaßen leicht gewinnen.

10 g des Diols werden nach der Angabe von Valeur[2] in einer Mischung von 94 g Eisessig und 6 g konzentrierter Schwefelsäure 6 Stunden lang zum Sieden erhitzt: die Lösung wird abgekühlt und nach beendeter Ausscheidung des Reaktionsproduktes filtriert. Dieses schmilzt bei 202° und gibt mit konzentrierter Schwefelsäure Rotfärbung.

Von dem so erhaltenen Kohlenwasserstoff werden 2,5 g in Chloroformlösung mit 22 ccm einer 5proz. Bromchloroformlösung, entsprechend 1 Molekül Brom, während zwei Stunden in der Mittagssonne der Licht-

1) B. 37, 2641.
2) C. 1903, I 967.

wirkung ausgesetzt; hierbei entwickelt sich Bromwasserstoff in großen Mengen. Man erhält nach dem Abdunsten des Lösungsmittels ein rotbraunes Öl, das nach einigen Tagen im Exsikkator kristallisiert. Das erhaltene Produkt wird zwecks Reinigung mit wenig Aceton ausgewaschen und aus Eisessig umkristallisiert. Das jetzt farblose Produkt schmilzt bei 200° und gibt mit Kupferoxyd in der Bunsenflamme keine Grünfärbung, ist also bromfrei. Mithin ist die Bromierung infolge Brommangels unvollständig verlaufen.

Das nach dem Verdunsten des Acetons gewonnene rote Nebenprodukt wird nach dem Festwerden aus heißem Alkohol umkristallisiert und liefert einen orangerot gefärbten Körper, der bei 92 bis 94° schmilzt und mit Kupferoxyd grüne Flammenfärbung zeigt.

Bei einem zweiten Versuch wurde die doppelte Menge Brom, entsprechend 45 ccm Bromchloroformlösung angewandt. Das so gewonnene rote Öl erstarrt zu einer blättrigen Harzmasse, die beim Auskochen mit Alkohol das schon oben erhaltene Bromprodukt liefert. Ausbeute 1,55 g Bromid oder 44%.

Analysen.

1. 0,3000 g Substanz verbrauchen auf Zusatz von 0,3580 g $AgNO_3$ 8,03 ccm Rhodanlösung ($f = 0{,}1182$), entsprechend 30,83% Br.
2. 0,2741 g Substanz verbrauchen auf Zusatz von 0,3704 g $AgNO_3$ 12,71 ccm Rhodan, entsprechend 30,91% Br.

Berechnet für $C_{28}H_{20}Br_2$:

$$Br = 31{,}00\%$$

Gefunden:

$$Br = 30{,}87\%$$

2. Bromierung von Tetraphenylbutandiol.

α) Einführung von Brom in eine Methylengruppe.

Das durch Belichtung von 1,5 g Diol mit 33 ccm 5 proz. Bromchloroformlösung erhaltene rote Harz liefert beim Auskochen mit Alkohol einen gelbroten, bei 91 bis 93° schmelzenden Körper. Mit Kupferoxyd wird sein Bromgehalt festgestellt. Es ist identisch mit dem oben erhaltenen Dibromtetraphenylbutadien.

Analysen.

1. 0,2629 g Substanz verbrauchen auf Zusatz von 0,4075 g $AgNO_3$ 11,78 ccm Rhodanlösung ($f = 0{,}1182$), entsprechend 30,81% Br.
2. 0,2607 g Substanz verbrauchen auf Zusatz von 0,3774 g $AgNO_3$ 10,30 ccm Rhodanlösung, entsprechend 30,72% Br.

Berechnet für $C_{28}H_{24}O_2Br_2$:

Br = 28,97 %

Berechnet für $C_{28}H_{20}Br_2$:

Br = 31,00 %

Gefunden:

Br = 30,77 %

β) Ersatz der Hydroxylgruppen durch Brom.

Man erwärmt die Schwefelkohlenstofflösung von 1,5 g des Diols mit 3,4 g Phosphorpentabromid, wobei lebhafte Bromwasserstoffentwicklung stattfindet. Nach der Zersetzung mit Wasser bleibt beim Abdunsten ein gelber, kristallinischer Rückstand, der aus Eisessig umkristallisiert, bei 185 bis 187° schmilzt und sich durch die Flammenprobe als bromfrei erweist. Er stimmt überein mit dem aus Tetraphenylbutandiol erhältlichen Tetraphenyltetrahydrofuran. Mithin hat das angewandte Phosphorpentabromid nur wasserabspaltend statt substituierend gewirkt.

b) Aus Dicarbonsäureestern der Butanreihe.

α) Brombernsteinsäureester und Phenylmagnesiumbromid.

Man läßt die ätherische Lösung von 3 g Ester (1 Mol.) zu einer gleichen von 1,5 g Magnesium in 11,2 g Brombenzol (4 Mol.) unter Eiskühlung eintropfen, zersetzt wie üblich und destilliert im Dampfstrom. Das zurückbleibende gelbe Öl, das auch nach dreimonatlichem Stehen im Vakuumexsikkator keine Neigung zum Kristallisieren zeigt, läßt sich mittels alkoholischem Kali bei Zimmertemperatur verseifen. Mithin ist die beabsichtigte Umwandlung der beiden Carboxäthylgruppen nicht erreicht worden.

β) Fumarsäureester und Phenylmagnesiumbromid

3 g Ester, 3 g Magnesium und 19 g Brombenzol unter Eiskühlung kondensiert, ergeben ein nicht kristallisierendes Öl, das bei Verseifung eine unbeständige Säure liefert.

γ) Äpfelester und Phenylmagnesiumbromid

Ein mit 3,2 g Ester, 3 g Magnesium und 19 g Brombenzol angesetzter Versuch führte ebenfalls zur Bildung eines öligen Produktes, aus dem sich durch Verseifen eine bei 150 bis 154° schmelzende Säure gewinnen ließ. Da sie bei schlechter Ausbeute auch sehr unbeständig war, wurde sie nicht näher untersucht.

δ) Oxalessigester und Phenylmagnesiumbromid.

Einzig bei diesem Ester entsteht durch Kondensation von 5 g Magnesium, 34 g Brombenzol und 10 g Oxalessigester ein bei 249 bis 251° schmelzendes Produkt, das sich aus dem anfänglich erhaltenen Öle nach Verlauf einiger Tage abscheidet und aus Alkohol, in dem es sehr schwer löslich ist, umkristallisiert wird. Von einer eingehenderen Untersuchung wurde wegen der außerordentlich schlechten Ausbeute Abstand genommen.

III. Anhang. Kondensation aromatischer Kohlenwasserstoffe mit aromatischen Aldehyden bei Gegenwart von wasserfreiem Aluminiumchlorid.

a) Anisol und Benzaldehyd.

In das Gemisch von 20 ccm Anisol, 15 ccm Benzaldehyd und 60 ccm Schwefelkohlenstoff trägt man bei Wasserbadtemperatur 20 g wasserfreies Aluminiumchlorid in kleinen Mengen ein. Die vordem farblose Lösung nimmt eine tiefrote Färbung an und entwickelt reichliche Mengen Chlorwasserstoff. Nach einstündigem Erwärmen zersetzt man das Reaktionsgemisch durch Aufgießen auf Eis, wäscht die salzsaure Lösung mit Wasser und Soda, wodurch Aluminiumsalze und Benzoësäure entfernt werden, vertreibt im Dampfstrom überschüssiges Anisol sowie noch vorhandenen Benzaldehyd und destilliert das zurückbleibende zähflüssige Öl im Vakuum. Das bei 190 bis 200° Innen- und 260 bis 270° Außentemperatur übergehende Destillat erstarrt nach 8 bis 10 Tagen zu Kristallen, die stark mit Harzen durchsetzt sind. Zur Reinigung werden sie mit wenig Äther gewaschen und aus heißem Alkohol umkristallisiert. Das so gewonnene Produkt, Schmelzpunkt 98 bis 100°, bildet farblose Säulen und gibt mit konzentrierter Schwefelsäure eine orangerote Färbung. Nach Analyse und Schmelzpunkt stimmt das Kondensationsprodukt überein mit dem von Biltz[1] dargestellten Di-p-anisylphenylmethan. In der Tat ergab ein nach dieser Vorschrift hergestelltes Vergleichsprodukt mit dem von mir erhaltenen Körper bei der Mischprobe keine Veränderung des Schmelzpunktes. Ausbeute: 0,85 g.

Analysen.

1. 0,2560 g Substanz geben 0,7773 g CO_2 und 0,1527 g H_2O, entsprechend 82,81% C und 6,63% H.

1) A. 296, 253

2. 0,2565 g Substanz geben 0,7781 g CO_2 und 0,1542 g H_2O, entsprechend 82,73% C und 6,68% H.

Berechnet für $C_{21}H_{20}O_2$:

C = 82,90%
H = 6,65%

Gefunden:

C = 82,77%
H = 6,66%

In derselben Weise wie mit Anisol und Benzaldehyd wurden Versuche mit folgenden Homologen durchgeführt:

1. Anisol und Anisaldehyd.
2. Phenetol und Benzaldehyd.
3. Phenetol und Anisaldehyd.

Nur aus Versuch 2 ließen sich Kristalle eines bei 138 bis 141° schmelzenden Körpers erhalten, der als Di-p-phenetylphenylmethan anzusprechen ist und mit konzentrierter Schwefelsäure sich orangerot färbt. Die beiden anderen Versuche lieferten nicht kristallisierende Öle.

b) Benzol und Benzaldehyd.

Die Kondensation von 100 ccm Benzol, 30 ccm Benzaldehyd und 40 g Aluminiumchlorid bei Wasserbadtemperatur liefert nach dem Zersetzen, Waschen und Destillieren des Reaktionsgemisches ein mehr oder weniger festes, schwarzes Harz, das, im Vakuum destilliert, bei 180 bis 190° Innen- und 240° bis 250 Außentemperatur ein in der Vorlage sofort zu fluoreszierenden Blättchen erstarrendes Destillat liefert. Zur Entfernung von öligen Beimengungen wird das Produkt auf Ton gestrichen; aus siedendem Eisessig umkristallisiert, scheidet es sich beim Erkalten in schönen, monoklinen Kristallen aus, die starke Fluoreszenz aufweisen. Schmelzpunkt 210 bis 212°.

Aus der Eisessigmutterlauge der ersten Kristallisation erhält man nach dem Abdunsten einen in langen Säulen kristallisierenden Körper, der bei 91 bis 92° schmilzt. Eine Mischprobe mit reinem Triphenylmethan ergibt die Identität beider, ebenso die Fischersche Probe.

Zwei Versuche mit den angegebenen Mengen lieferten 95 g Rohprodukt und aus diesem 19 g Destillat neben 71 g Harzen. Durch Umkristallisieren ließen sich neben 0,7 g Triphenylmethan 11 g des Hauptproduktes gewinnen, das nach Schmelzpunkt, Analysen und Oxydationsverlauf als Anthracen anzusehen ist, wie durch die folgenden Versuche festgestellt wurde.

Analysen.

1. 0,3535 g Substanz geben 1.2161 g CO_2 und 0.1845 g H_2O, entsprechend 93,94% C und 5,80% H.
2. 0.2689 g Substanz geben 0,9269 g CO_2 und 0.1418 g H_2O, entsprechend 94,13% C und 5,86% H.
3. 0.2680 g Substanz geben 0.9236 g CO_2 und 0.1436 g H_2O, entsprechend 94,20% C und 5,75% H.

Berechnet für $C_{14}H_{10}$:

C = 94,38%
H = 5,62%

Gefunden:

C = 94,10%
H = 5,80%

Die Oxydation des Kohlenwasserstoffs wurde nach der für Anthracen gegebenen Vorschrift[1] vorgenommen. Das so erhaltene Anthrachinon schmolz nach dem Umkristallisieren aus Eisessig bei 275 bis 278° und war von hellgelber Farbe.

Analysen.

1. 0,1696 g Substanz geben 0.5001 g CO_2 und 0.0591 g H_2O, entsprechend 80,42% C und 3,87% H.
2. 0,2000 g Substanz geben 0.5907 g CO_2 und 0.0702 g H_2O, entsprechend 80,55% C und 3,90% H.

Berechnet für $C_{14}H_8O_2$:

C = 80,77%
H = 3,85%

Gefunden:

C = 80,50%
H = 3,89%

Die Reduktion[2] des Anthrachinons mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor in Eisessig führt zu einem bei 107 bis 109° schmelzenden Produkte, das keine Fluoreszenz zeigt und in farblosen Säulen kristalliert. Analysen und Schmelzpunkt erweisen es als Dihydroanthracen.

Analysen.

1. 0.2515 g Substanz geben 0.8598 g CO_2 und 0.1537 g H_2O, entsprechend 93,24% C und 6,79% H.
2. 0.2337 g Substanz geben 0.7987 g CO_2 und 0.1426 g H_2O, entsprechend 93,19% C und 6,78% H.

1) A. Suppl. 7, 285.
2) B. 6, 1347.

Berechnet für $C_{14}H_{12}$:

C = 93,33%
H = 6,67%

Gefunden:

C = 93,22%
H = 6,79%

c) Toluol und Benzaldehyd.

Bei der Kondensation von 60 ccm Toluol, 20 ccm Benzaldehyd und 20 g Aluminiumchlorid erhält man aus dem braunschwarzen, teerigen Reaktionsprodukt durch Vakuumdestillation bei 230 bis 240° Innen- und 300 bis 320° Außentemperatur ein grüngelbes, sofort kristallisierendes Destillat, das auf Ton getrocknet und aus Eisessig umkristallisiert bei 223 bis 225° schmilzt. Dieser Schmelzpunkt, wie auch die Analysenzahlen stimmen auf das von Anschütz[1] zuerst dargestellte Benzo-Dimethylanthracen, das nach Untersuchungen von Lavaux[2] ein eutektisches Gemisch von 1,6- und 2,7-Dimethylanthracen ist. Dagegen hat neuerdings Seer[3] die eine Komponente, welche Lavaux als 2,7- substituiert ansieht, als 2,6-Dimethylanthracen erklärt.

Bei der Oxydation in Eisessig mit Chromsäure liefert das von mir gewonnene Dimethylanthracen Methylanthrachinonkarbonsäure (Schmelzpunkt 268 bis 271°), die ziemlich leicht in Sodalösung löslich ist, und Anthrachinondikarbonsäure (Schmelzpunkt über 330°). Beide geben mit Zink und Kalilauge sofort Rotfärbung. Auch diese Oxydationsprodukte werden von Lavaux beschrieben.

Dagegen gelang es nicht, in der ersten Eisessigmutterlauge des Dimethylanthracens das erwartete Di-p-tolylphenylmethan aufzufinden. Möglicherweise ist es in dem öligen Nebenprodukt der Vakuumdestillation zu suchen, die durch Aufstreichen auf Ton beseitigt werden.

Analysen.

1. 0,2000 g Substanz geben 0,6832 g CO_2 und 0,1229 g H_2O, entsprechend 93,15% C und 6,83% H.
2. 0,2057 g Substanz geben 0,7022 g CO_2 und 0,1270 g H_2O, entsprechend 93,08% C und 6,86% H.

1) A. 235, 172.
2) C. 1910 II, 1386.
3) M. 1911, 155.

Berechnet für $C_{16}H_{14}$:

C = 93,20 %
H = 6,80 %

Gefunden:

C = 93,12 %
H = 6,85 %

d) Äthylbenzol und Benzaldehyd.

Man kondensiert 15 ccm Äthylbenzol, 25 ccm Benzaldehyd in 100 ccm Schwefelkohlenstoff und 25 g Aluminiumchlorid in der üblichen Weise; aus dem braunschwarzen Reaktionsprodukt erhält man durch Vakuumdestillation bei 170 bis 180° Innen- und 230 bis 240° Außentemperatur ein rötliches Öl, das in der Vorlage teilweise zu Kristallen erstarrt. Aus Aceton umkristallisiert, schmilzt der Körper bei 117 bis 120°; seine schwache Fluoreszenz und seine Gelbfärbung mit konzentrierter Schwefelsäure weisen ihn in die Reihe des Anthracens. Jedoch wurde er nicht weiter untersucht.

e) Benzol und Anisaldehyd.

In der Absicht substituierte Anthracene darzustellen, wurde in Versuch c) statt Benzaldehyd Anisaldehyd verwendet. Das so aus 50 ccm Benzol, 15 ccm Anisaldehyd und 25 g Aluminiumchlorid erhaltene Rohprodukt lieferte bei der Vakuumdestillation fluoreszierende Blättchen, die nach zweimaligem Umkristallisieren aus Eisessig den richtigen Schmelzpunkt 209 bis 211° des Anthracens hatten, da anstatt eines Methoxyanthracens nur Anthracen entstanden war.

Analysen.

1. 0,1829 g Substanz geben 0,6303 g CO_2 und 0,0960 g H_2O, entsprechend 94,04 % C und 5,85 % H.
2. 0,1853 g Substanz geben 0,6395 g CO_2 und 0,0965 g H_2O, entsprechend 94,11 % C und 5,80 % H.

Berechnet für $C_{14}H_{10}$:

C = 94,38 %
H = 5,83 %

Gefunden:

C = 94,07 %
H = 5,62 %

f) Toluol und Anisaldehyd.

Wie zu erwarten war, lieferte dieser Versuch Dimethylanthracen, was die angestellten Analysen beweisen.

Analysen.

1. 0,2365 g Substanz geben 0,8063 g CO_2 und 0,1457 g H_2O, entsprechend 92,97% C und 6,84% H.
2. 0,2417 g Substanz geben 0,8243 g CO_2 und 0,1483 g H_2O, entsprechend 93,02% C und 6,82% H.

Berechnet für $C_{16}H_{14}$:

C = 93,20%
H = 6,80%

Gefunden:

C = 93,00%
H = 6,83%

g) Benzol und p-Oxybenzaldehyd.

Dieser Versuch gibt in Übereinstimmung mit e) wieder Anthracen, wie aus den Elementaranalysen hervorgeht.

Analysen.

1. 0,2162 g Substanz geben 0,7458 g CO_2 und 0,1157 g H_2O, entsprechend 94,09% C und 5,95% H.
2. 0.2327 g Substanz geben 0,8030 g CO_2 und 0,1217 g H_2O, entsprechend 94,17% C und 5,81% H.

Berechnet für $C_{14}H_{10}$:

C = 94,38%
H = 5,62%

Gefunden:

C = 94,13%
H = 5,88%

Versuche zur Aufklärung der Anthracenkondensation.

Um zu erfahren, welche von den beiden Komponenten Benzol und Benzaldehyd ausschlaggebend für das Zustandekommen der Anthracenbildung ist, wurden folgende Kondensationsversuche durchgeführt:

1. Benzol allein . . . . . }
2. Benzaldehyd allein . . . . } mit Aluminiumchlorid.
3. Brombenzol, Benzaldehyd . }

Versuch 1 ergab kein Anthracen. Versuch 2 lieferte fast nur Benzoësäure, so daß offenbar beide Komponenten zum Zustandekommen der Kondensation nötig sind. Dagegen geht aus dem Versagen von 3 hervor, daß nicht alle substituierten Kohlenwasserstoffe die Bildung von Anthracenderivaten ermöglichen. Wie die Entstehung von Anthracen

zu erklären ist, bleibt unaufgeklärt. Jedenfalls entsteht es nicht aus dem gleichzeitig gebildeten Triphenylmethan. Um dies festzustellen, dienten die drei Versuche:

1. Triphenylmethan allein . . . . . } und Aluminiumchlorid.
2. „ mit Benzol . . . } und Aluminiumchlorid.
3. „ „ Benzaldehyd . } und Aluminiumchlorid.

Aus allen Versuchen wurde das Triphenylmethan unverändert zurückerhalten.

Um den Einfluß anderer, wasserfreier Metallchloride als wasserspaltende Mittel festzustellen, wurden Versuche mit Eisenchlorid und Zinntetrachlorid durchgeführt. Während Eisenchlorid bei Benzol und Benzaldehyd noch eine geringe Verharzung bewirkt, bleibt Zinntetrachlorid bei dieser Kondensation wirkungslos.

Weitere Kondensationsversuche mit Benzol und Aluminiumchlorid.

1. Diphenylacetonitril.

14 g des nach der Vorschrift von Michael[1] dargestellten Diphenylacetonitrils wurden zusammen mit 100 ccm Benzol und 30 g Aluminiumchlorid in der Wärme kondensiert. Aus dem von Harzen durchsetzten Reaktionsprodukt erhält man den größten Teil des angewandten Nitrils durch Vakuumdestillation (Innentemperatur 170 bis 180° und Außentemperatur 220 bis 240°) wieder zurück.

2. Benzylcyanid.

Das aus 3 g Benzylcyanid, 60 ccm Benzol und 20 g Aluminiumchlorid durch Kondensation bei Wasserbadtemperatur erhaltene rotbraune Öl zersetzt sich bei der Vakuumdestillation vollständig. Auch war es nach vier Wochen langem Stehen im Vakuumexsikkator nicht zur Kristallisation zu bringen.

3 Oxalsäureäthylester.

Aus 20 ccm Oxalester, 60 ccm Benzol und 25 g Aluminiumchlorid ließ sich ein dunkelbraun gefärbtes Öl erhalten, das bei der Destillation unter vermindertem Druck vier verschiedene Fraktionen ergab.

1. 110 bis 130° Innen-, 170 bis 180° Außentemperatur: unveränderter Oxalester, durch Oxamidprobe nachgewiesen.
2. 150 bis 160° Innen- und 190 bis 200° Außentemperatur: Benzoin, das als solches durch seinen Schmelzpunkt 134° und die Umwandlung in Benzil, Schmelzpunkt 94°, festgestellt wurde.

1) B. 25, 1615.

3. 170 bis 175° Innen- und 210° Außentemperatur: ein dickflüssiges, nicht kristallisierendes Öl in geringer Menge, das nicht weiter untersucht wurde.
4. 180 bis 190° Innen- und 230 bis 240° Außentemperatur: Anthracen, kenntlich an Fluoreszenz und Schmelzpunkt 210°.

4. Mandelsäurenitril.

Dieser mit 5 g Nitril in 80 ccm Benzol und 20 g Aluminiumchlorid ausgeführte Versuch ergab bei der Vakuumdestillation nur Anthracen, Schmelzpunkt 210 bis 212°. Mithin hat das Mandelsäurenitril analog dem Benzaldehyd gewirkt.

Vorliegende Arbeit wurde im Chemischen Institut der Universität Halle a. S. in der Zeit vom November 1910 bis zum März 1912 auf Anregung von Herrn Prof. Dr. Vorländer ausgeführt.

Ich möchte auch an dieser Stelle nicht versäumen, Herrn Prof. Dr. Vorländer für seine bereitwillige Unterstützung herzlich zu danken.

Lebenslauf.

Geboren bin ich, Edgar Bernhard Kurt Rack, am 18. Juni 1889 zu Hornburg (Kreis Halberstadt) als Sohn des Fabrikdirektors Dr. phil. Georg Rack. Von 1895 bis 1897 besuchte ich die Volksschule meiner Heimatsstadt, sodann ein Jahr lang die städtische Knabenvorschule zu Cassel und von Ostern 1898 an das dortige Lyceum Fridericianum, das ich Ostern 1907 mit dem Zeugnis der Reife verließ. Von Ostern 1907 bis Herbst 1908 studierte ich Naturwissenschaften an der Technischen Hochschule zu Hannover und vollendete das Studium von Oktober 1908 bis Ostern 1912 an der Universität Halle a. S., an der ich im Februar 1910 das Verbandsexamen als Chemiker und am 4. Juli 1912 das Rigorosum bestand. Seit Ostern 1912 bin ich als Assistent am Laboratorium für angewandte Chemie des Herrn Professor Dr. E. Erdmann tätig.

Vorlesungen und Praktika erledigte ich bei folgenden Herren Dozenten:

In Hannover: Kiepert, Petzold, Precht, Rodenberg, Seubert.

In Halle: Dorn, Eberhardt, Erdmann, Fries, Haecker, Karsten, Krüger, Luedecke(†), Menzer, Schmidt, Tubandt, Vorländer, Walther, Wangerin, Wüst.

Allen meinen hochverehrten Lehrern spreche ich an dieser Stelle meinen herzlichen Dank aus.